

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-101371

(43)公開日 平成10年(1998)4月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 3 C 4/12		C 0 3 C 4/12	
	3/064		3/064
	3/089		3/089
C 0 4 B 35/00		C 0 9 K 11/08	G
C 0 9 K 11/08		11/64	CPM
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平8-256535	(71)出願人	591149344 内外セラミックス株式会社 愛知県瀬戸市塩草町11番地の4
(22)出願日	平成8年(1996)9月27日	(72)発明者	江副 正信 愛知県瀬戸市塩草町11番地の4 内外セラ ミックス株式会社内
		(72)発明者	高坂 硯三 愛知県瀬戸市塩草町11番地の4 内外セラ ミックス株式会社内
		(72)発明者	塚田 豊彦 愛知県瀬戸市塩草町11番地の4 内外セラ ミックス株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中島 三千雄 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた蓄光性及び鮮明な発光特性を有すると共に、優れた機械的強度、耐磨耗性、耐すれ性或いは耐候性等をも兼ね備えた無機質人工セラミックスを提供する。また、そのような無機質人工セラミックスを有利に製造する。

【解決手段】 無機質人工セラミックスにおいて、母材として  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、及びアルカリ金属酸化物を主成分とする珪酸ガラスを用い、この母材中に、一般式： $\text{MO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ （但し、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す）で示される少なくとも一つのアルミン酸金属塩からなる蓄光性蛍光体を、3～50重量%の含有量において均一に分散、含有せしめられるようにした。また、前記珪酸ガラス母材に対して、前記蓄光性蛍光体を配合せしめたものを、不活性雰囲気中において若しくは弱還元性雰囲気中において、750℃～900℃の温度条件下で焼成することにより、上記無機質人工セラミックスを得た。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、及びアルカリ金属酸化物を主成分とする珪酸ガラス母材中に、一般式： $\text{MO}-\text{nAl}_2\text{O}_3$ （但し、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す）で示される少なくとも一つのアルミン酸金属塩からなる蓄光性蛍光体を、3～50重量%の含有量において、均一に分散、含有せしめてなることを特徴とする蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス。

【請求項2】 前記蓄光性蛍光体が、賦活剤、または賦活剤と共に、共賦活剤を含有している請求項1に記載の蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス。

【請求項3】 前記珪酸ガラス母材が、1000℃以下の融点を有している請求項1又は請求項2に記載の蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス。

【請求項4】 前記珪酸ガラス母材中のアルカリ土類金属酸化物の総含有量が10重量%以下で、且つ遷移金属酸化物の総含有量が1.0%重量以下である請求項1乃至請求項3の何れかに記載の蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス。

【請求項5】  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、及びアルカリ金属酸化物を主成分としてなる珪酸ガラス母材に対して、一般式： $\text{MO}-\text{nAl}_2\text{O}_3$ （但し、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す）で示される少なくとも一つのアルミン酸金属塩からなる蓄光性蛍光体を配合せしめたものを、不活性雰囲気中において若しくは弱還元性雰囲気中において、750℃～900℃の温度条件下で焼成して、該蓄光性蛍光体が該珪酸ガラス母材中に均一に分散、含有せしめられてなる焼結体を得ることを特徴とする蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス及びその製造方法に係り、特に優れた蓄光性及び鮮明な発光特性を有すると共に、優れた機械的強度、耐磨耗性、耐水性或いは耐候性等をも兼ね備えた蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスと、それを有利に製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【背景技術】従来から、蓄光性蛍光体、即ち光源より光線が照射されているときのみ、光（蛍光）を発するだけでなく、光線の照射を停止した後も残光（リン光）を発する性質を有する蛍光体が知られているが、かかる蓄光性蛍光体は、その発光特性を利用することにより、夜間における視認性の向上、建造物内等の暗所における視認性の向上等の種々の用途に用いられている。具体的には、例えば、蓄光性蛍光体を視線誘導標や再帰反射器等

に用いることにより、夜間走行中の車両の運転者の視認性を向上させたり、また、家屋内や船舶内等の建造物内において、蓄光性蛍光体を通路や非常口等のマークに用いることにより、暗所での視認性を大幅に向上させたりすることが出来るのである。

【0003】そして、このような蓄光性蛍光体の一つとして、アルカリ土類金属のアルミン酸塩系の蛍光体が知られているが、それらは、アルミナを主成分とするところから、耐火性が高く、極めて長時間の残光特性を有する優れた蓄光性蛍光体である。しかしながら、かかる蓄光性蛍光体は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、或いはバリウム等のアルカリ土類金属とアルミナとを焼成して得られるアルミナセメントの一種であるところから、強い水和性を有しており、そのままでは分解され易く、耐光性に劣る等、耐久性が悪いところから、一般に、塗料等に配合された形態で使用されているが、最近では、透光度の高いメチルメタクリレート樹脂等の樹脂に配合せしめられた形態でも使用されているものである。しかしながら、塗料や樹脂等は、耐光性、耐候性、耐磨耗性等の耐久性が充分ではないところから、蓄光性蛍光体が、塗料や樹脂等に配合せしめられて用いられても、充分な耐久性を発揮することが出来ず、床面への適用等の耐久性の要求される用途への適用は困難であった。

【0004】このように、従来では、蓄光性蛍光体が用いられる際に、塗料や樹脂等に配合せしめて用いられることが一般的であり、それ故に、耐光性、耐候性、耐磨耗性等の耐久性が未だ不十分であるという問題を有していたのである。

## 【0005】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その課題とするところは、優れた蓄光性及び鮮明な発光特性を有すると共に、優れた機械的強度、耐磨耗性、耐水性或いは耐候性等をも兼ね備えた人工セラミックスを提供することにあり、更には、そのような蓄光性蛍光特性を有する人工セラミックスを有利に製造する方法を提供することにもある。

## 【0006】

【解決手段】そして、本発明者等は、かかる技術的課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及びアルカリ金属酸化物を主成分とする珪酸ガラスを母材として用い、かかる母材中に、所定のアルカリ土類金属のアルミン酸塩からなる蓄光性蛍光体を所定割合において分散、含有せしめてなるセラミックスが、優れた蓄光性及び発光特性を有すると共に、耐候性、耐磨耗性等の耐久性が優れていることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0007】すなわち、本発明は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、及びアルカリ金属酸化物を主成分とする珪酸ガラス母材中に、一般式： $\text{MO}-\text{nAl}_2\text{O}_3$ （但し、

Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す)で示される少なくとも一つのアルミン酸金属塩からなる蓄光性蛍光体を、3〜50重量%の含有量において、均一に分散、含有せしめてなることを特徴とする蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスを、その要旨とするものである。

【0008】このように、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスにあつては、母材として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、及びアルカリ金属酸化物を主成分とする硼珪酸ガラスが採用されており、それに対して、一般式： $\text{MO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ （但し、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す）で示される少なくとも一つのアルミン酸金属塩からなる蓄光性蛍光体が分散、含有せしめられているところから、そのままでは酸化分解され易い蓄光性蛍光体が、該硼珪酸ガラス母材によって有利に保護されることとなり、以て発光輝度の低下が効果的に抑制され得ることとなるのである。しかも、そのような硼珪酸ガラス母材は、可視光線や紫外線の透過を阻害することのない透光度の高い性質を有しているところから、分散、含有せしめられた蓄光性蛍光体の発光特性は、効果的に発揮せしめられるのである。

【0009】なお、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの好ましい態様の一つによれば、前記蓄光性蛍光体は、賦活剤、または賦活剤と共に、共賦活剤を含有するものとされる。

【0010】また、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの好ましい態様の異なる一つによれば、前記硼珪酸ガラス母材は、1000℃以下の融点を有するものとされる。

【0011】さらに、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの好ましい態様の更に異なる一つによれば、前記硼珪酸ガラス母材中のアルカリ土類金属酸化物の総含有量は10重量%以下とされ、且つ遷移金属酸化物の総含有量は1.0重量%以下とされる。そして、そのようにアルカリ土類金属酸化物の総含有量及び遷移金属酸化物の総含有量が規定されていることにより、得られる本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの発光色や発光輝度等の発光特性の低下が効果的に抑制され得て、優れた発光特性が有利に発揮されることとなる。

【0012】また、本発明は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、及びアルカリ金属酸化物を主成分としてなる硼珪酸ガラス母材に対して、一般式： $\text{MO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ （但し、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す）で示される少なくとも一つのアルミン酸金属塩からなる蓄光性蛍光体を配合せしめたも

のを、不活性雰囲気中において若しくは弱還元性雰囲気中において、750℃〜900℃の温度条件下で焼成して、該蓄光性蛍光体が該硼珪酸ガラス母材中に均一に分散、含有せしめられてなる焼結体を得ることを特徴とする蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの製造方法をも、その要旨とするものである。

【0013】このように、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの製造方法にあつては、母材として、硼珪酸ガラス母材を採用するものであるが、そのような硼珪酸ガラス母材は、低温度下において熔融焼成され得るものであるところから、前記無機質人工セラミックスを得るために行なわれる焼成を、750℃〜900℃の如き、低温度の条件下において行うことが出来るのであり、以て焼成中における前記蓄光性蛍光体の酸化や熱分解が効果的に抑制されることとなる。しかも、不活性雰囲気中若しくは弱還元性雰囲気中において、焼成処理が行なわれるところから、蓄光性蛍光体の酸化がより一層効果的に抑制されることとなるのである。従つて、本発明手法にあつては、優れた蓄光性及び鮮明な発光特性を有する無機質人工セラミックスを有利に製造し得るという特徴を有しているのである。

【0014】

【発明の実施の形態】ところで、このような本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスは、母材として所定の硼珪酸ガラスを用い、これに対して、所定のアルカリ土類金属のアルミン酸塩からなる蓄光性蛍光体を混合したものを、熔融、焼成することにより得られるものであるが、その内、所定のアルカリ土類金属のアルミン酸塩からなる蓄光性蛍光体としては、一般式： $\text{MO}-n\text{Al}_2\text{O}_3$ （但し、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、及びバリウムからなる群より選ばれた1種の金属若しくは2種以上の複合金属を表す）で示されるアルミン酸金属塩の少なくとも一つからなる蓄光性蛍光体が採用され、そのような蓄光性蛍光体の具体例としては、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}$ や $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 等を挙げることが出来る。なお、前記一般式におけるnは、アルカリ土類金属酸化物(MO)とアルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とのモル比を示している。又、本発明で用いられる蓄光性蛍光体は、1300℃程度の高温において焼成されて得られるものであり、高温において非常に安定なものであるところから、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの如く、高温焼成して得られるものの原料として好適なものとなる。

【0015】また、前記蓄光性蛍光体には、必要に応じて、所定の賦活剤、またはそのような賦活剤と共に、共賦活剤が添加されていても、何等差支えなく、そのように、賦活剤や共賦活剤が添加されている蓄光性蛍光体にあつては、発光輝度や発光波長等の発光特性、高温における安定性、及び耐光性が良好となるのである。なお、そのような賦活剤としては、具体的に、ユウロピウム、

ユウロピウム-マンガン等を挙げることが出来、その添加量は、一般に、前記蓄光性蛍光成分の構成元素であるアルカリ土類金属元素に対して、0.001モル%~10モル%程度とされる。また、共賦活剤としては、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム等のランタノイド系元素、マンガン、スズ、及びビスマスからなる群より選ばれる少なくとも一つ以上の元素を例示することが出来、その添加量は、一般に、前記蓄光性蛍光成分の構成元素であるアルカリ土類金属元素に対して、0.001モル%~10モル%程度とされる。

【0016】一方、本発明において母材として用いられる硼珪酸ガラスは、得られる蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの主要な構成成分を成すと共に、前記蓄光性蛍光体を保護する作用を有するものであり、そのような硼珪酸ガラス母材としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及びアルカリ金属酸化物を主成分としてなるものが用いられる。なお、ここで、 $\text{SiO}_2$ は、硼珪酸ガラス母材に耐火性を付与する耐火成分として添加されるものであり、硼珪酸ガラス母材の基本骨格を成すものである。一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 及びアルカリ金属酸化物は、硼珪酸ガラス母材の融点を低下させる働きを有する弱火性成分として添加されるものである。そして、前記 $\text{SiO}_2$ としては、珪石、珪砂等を用いることが出来、これに対して少量のアルミナが添加されていても何等差支えない。また、前記 $\text{B}_2\text{O}_3$ としては、ホウ酸、ホウ砂を用いることが出来、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 等のアルカリ金属酸化物としては、炭酸リチウム、ソーダ灰、チリ硝石、硝石、炭酸カリウム、長石群を用いることが出来る。更に、硼珪酸ガラス母材は、弱火性成分として、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 等のアルカリ土類金属酸化物や $\text{ZnO}$ を含んでいてもよく、そのようなアルカリ土類金属酸化物としては、石灰石、炭酸マグネシウム、マグネシア、炭酸ストロンチウム等を用いることが出来、 $\text{ZnO}$ としては、亜鉛華等を用いることが出来る。なお、硼珪酸ガラス母材の原料は、上記で例示したものに何等限定されるものではなく、各種の原料が使用出来ることは、勿論である。そして、それら諸原料を粉碎、混合した後に、熔融せしめて、均一なガラス状セラミックス或いはフリット状セラミックスとするのである。

【0017】そして、上記の如き各種成分を含んでなる硼珪酸ガラス母材にあっては、その融点が、大体1000℃以下、好ましくは900℃以下とされる。けだし、本発明で用いられる蓄光性蛍光体は、通常、1300℃程度的高温で焼成されるものであるが、無機質人工セラミックスを製造する際に、この焼成温度に到達する前に硼珪酸ガラス母材が熔融して、蓄光性蛍光体を包む保護層が形成されるべきであるからである。

【0018】また、前記硼珪酸ガラス母材が、酸化鉛( $\text{PbO}$ )等の重金属酸化物類や、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 等の遷移金属類を含有している場合には、前記蓄光性蛍光体に含有せしめられている賦活剤や共賦活剤の作用に悪影響を及ぼして、その結果、蛍光体の蛍光特性を低下させたり、また変色を惹起せしめたりするところから、不純物として含有されるところから、最小限とされるべきであることが重要である。より詳細には、例えば、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 等の遷移金属類にあっては、その総含有量が1.0重量%以下とされることが望ましいのである。

【0019】さらに、前記硼珪酸ガラス母材には、蓄光性蛍光体の発光特性を阻害することがないように、高い光透過性が要求されているところから、硼珪酸ガラス母材は少なくとも半透明とされることが望ましい。一方、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 等の乳白材料は、その含有量が高くなると、得られる硼珪酸ガラス母材の光の透過度を低下させるところから、多くても5重量%以下となるように管理されることが望ましく、又耐火性成分として添加されているアルミナも多量に入ると、透光度を低下させ、得られる無機質人工セラミックスの発光特性を低下せしめるので、10重量%より少なく添加されることが好ましい。

【0020】そして、上記の如き硼珪酸ガラス母材は、粉碎等の適当な手段を用いて粒度を調えた後、同じく発光特性が良好となるような適正な粒度に粉碎された蓄光性蛍光体と混合され、得られた混合物は、そのまま、或いは造粒成形した後に、硼珪酸ガラス母材の溶融点前後の温度で焼成されることにより、蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスが得られるのである。

【0021】なお、得られる蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス中の蓄光性蛍光体の含有量は、目的とする無機質人工セラミックスに高い発光輝度、機械特性、耐久性、耐薬品性を付与せしめるためには、3~50重量%、好ましくは5~35重量%となるようにする。けだし、蓄光性蛍光体の含有量が3重量%より少ない場合には、所期の発光輝度が得られないからであり、また蓄光性蛍光体の含有量が50重量%より多い場合には、発光輝度が飽和に達して、それ以上に発光輝度が増加することがなく、不経済となることに加えて、蓄光性蛍光体を包み込んで保護層を形成する硼珪酸ガラス母材の絶対量が不足するところから、水、光、或いは酸素等の外部環境要因により、蓄光性蛍光体が酸化分解、加水分解され易くなり、結果として発光輝度を低下させたり、耐久性を低下させたりし易くなるからである。

【0022】また、焼成温度は、蓄光性蛍光体が分解する前に、蓄光性蛍光体に硼珪酸ガラス母材による保護層が形成されるべきであるところから、一般に、750~900℃の範囲内であることが望ましく、かかる範囲内の温度において、適正な発光輝度を有するように、適宜

に管理されることとなる。

【0023】さらに、焼成時の雰囲気は、得られる無機質人工セラミックスの発光特性を損なわないように、適宜に選択され得るものであり、例えば蛍光体に硼珪酸ガラス母材による保護層がうまく形成される場合には、酸素の存在する通常の雰囲気、例えば大気中で焼成されても、何等差支えないが、得られる蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの緻密度を上げて、発光輝度の低下を防ぐためには、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気中で、或いはこれに少量の水素を含有せしめた還元性雰囲気中で焼成されることが、望ましいのである。

【0024】ところで、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスを得る際には、蓄光性蛍光体と硼珪酸ガラス母材とを混合したものを、所与の粒度に造粒してから焼成する方法、或いは前記得られた混合物を熔融した後に、オリフィス等より、吐出、切断して、所与の粒度に造粒してから成形する方法等を採用することが望ましい。けだし、得られる蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの表面が硼珪酸ガラス母材にて被覆されるために、含有されている蛍光体と外部とが隔絶されることとなり、以て加水分解、酸化解が惹起され難く、耐久性が非常に向上せしめられ得ると共に、蛍光やリン光の発光輝度の低下も少なくなるからである。

【0025】一方、蓄光性蛍光体と硼珪酸ガラス母材とを混合した後、熔融、焼成し、そして冷却した塊状物或いは大型チップを粉碎、篩別して、所与の粒度の無機質人工セラミックスを得る方法にあつては、粉碎時の破断面において蓄光性蛍光体が露出するために、蓄光性蛍光体の含有量が多い程、加水分解、酸化解等が惹起され易い。特に、粒度が細くなるに従って、比表面積が増大する為に、この傾向が顕著となるのである。また、蓄光性蛍光体の（結晶）粒径は5〜20 $\mu$ m程度であり、それを下回る小粒径の微粉粒では、そのリン光輝度が極端に低下するのである。

【0026】従って、粒度の小さ過ぎる微粉粒は、その発光輝度が低下するところから、篩別等により除去されることが望ましい。より具体的には、得られる蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの粒状体が1.5mm未満の微粉粒では、発光輝度が1/5程度に低下し、また0.5mm未満の微粉粒では、発光輝度が1/15程度に低下するところから、かかるセラミックスとしては、0.5mm未満の微粉粒、好ましくは1.5mm未満の微粉粒が除去されることが望ましいのである。

【0027】そして、このようにして得られた蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスは、従来のセラミックスと同様にして、各種の用途に有利に使用され得るものである。例えば、道路用骨材、建設用骨材、或いは船舶用骨材等の人工骨材として用いられ、また、粉碎後、篩別したものをガスジェット等の高温渦流中でビーズ化して、塗料用ビーズや再帰反射器用ビーズとして用いられ、更には、ガラス板状品としたものを内照式表示板として用いたりすることが出来るのである。また、本発明に従う無機質人工セラミックスは、一般の陶磁器用釉薬、標識タイル用釉薬等の釉薬や、美術用ほうろう、標識用ほうろう等のほうろうとしても用いられ得るものである。具体的には、無機質人工セラミックスの粉碎品、或いは無機質人工セラミックスを与える原料を陶磁器表面或いは金属表面に塗布した後、焼成することにより、無機質人工セラミックスの層が陶磁器表面或いは金属表面に形成されるようにすればよいのである。更に、本発明に従う無機質人工セラミックスは、ガス式溶射用の溶射材として用いられ、道路関連、建築関連、乃至は船舶関連の機材の表面に直接適用することも出来る。

#### 【0028】

【実施例】以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を示すこととするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

#### 【0029】実施例 1

先ず、下記表1に示される組成を与える原材料を用意し、それを熔融せしめた後、冷却固化して得られる固形物を粉碎して、硼珪酸ガラス母材：A〜Fを製造した。また、このようにして得られた各硼珪酸ガラス母材の色相を、下記表1に併せ示した。なお、この表1に示される組成は、熔融後の組成である。また、硼珪酸ガラス母材には、蓄光性蛍光体の発光輝度を低下させたり、発光色を変色させたりする、鉄、コバルト、ニッケル等の遷移金属やPbO等の重金属の酸化物が0.1重量%以下しか含まれないようにした。

#### 【0030】

#### 【表1】

10

20

30

40

表 1

	セラミックス組成												色調
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	その他	合 計	
A	52.00	5.30	25.4	0.03	0.05	0.35	0	2.35	11.00	0	3.23	99.74	透明
B	58.00	3.29	20.1	0.02	0.08	0.04	0	2.56	13.14	—	2.61	99.84	透明
C	34.64	5.00	25.2	0.02	0.04	12.12	0	1.39	20.54	—	0.38	99.29	半透明
D	34.25	2.75	12.3	0.01	15.81	5.50	0	10.14	15.80	3.31	—	99.82	白不透明
E	54.85	10.22	18.5	0.04	0.07	4.53	0.38	3.45	7.39	0.05	0.18	99.68	白不透明
F	0.34	22.88	15.7	0.02	0.06	0.05	0	0.06	22.90	41.87	—	99.88	白不透明

【0031】一方、蓄光性蛍光体として、長期残光特性を有するアルミン酸ストロンチウム ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ) に対して、賦活剤としてのユウロピウム (Eu) を混合してなる蛍光体であって、発光特性が損なわれないような適正な粒径としたものを準備した。より詳細には、先ず、試薬特級の炭酸ストロンチウム：0.94モル及びアルミナ：1モルを用意し、これに対して、賦活剤としての酸化ユウロピウム：0.005モル及び共賦活剤としてのジスプロシウム：0.025モルを添加し、更に

20 フラックスとしての硼酸：0.05モルを添加したものを、ボールミルを用いて十分に混合した。そして、得られた混合物を窒素・水素の混合ガスからなる弱還元性気流の電気炉で、1300℃の温度条件下において1時間焼成した後、室温まで1時間掛けて冷却して、焼成物を得た。次いで、この得られた焼成物を粉碎、分級して、100メッシュのふるいを通したものを、本実施例で\*

\*用いる蓄光性蛍光体としたのである。なお、ここで得られた蓄光性蛍光体は、非常に優れた発光特性を発揮するものであり、従来から用いられている、母材として硫化亜鉛を用い、賦活剤として銅を用いた蓄光性蛍光体と比較して、リン光輝度が20～30倍であった。

【0032】次いで、前記で得られた各珪酸ガラス母材の70重量%に対して、該蓄光性蛍光体の30重量%を混合したものを、820℃の温度条件下において、30分間焼成した後、焼成炉内で放冷して、各種蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックス（以下、単に無機質人工セラミックスと言う）を得た。そして、それらの色相、物性、及びウェザリング処理前とウェザリング処理後のリン光輝度の各特性について調べ、その結果を、下記表2に示した。

【0033】

【表2】

表 2

No.	セラミックス母材	色 相	物 性				リン光輝度 ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )			
			吸水率 (%)	見掛比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	嵩比重 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	見掛気孔率 (%)	ウェザリング処理前		ウェザリング処理後	
							照射終了直後	照射終了2分後	照射終了直後	照射終了2分後
1	A	緑黄半透明	0.358	2.516	2.493	0.893	2893	267	2897	266
2	B	緑黄半透明	0.265	2.526	2.522	0.530	2940	282	2935	280
3	C	橙色半透明	0.168	2.585	2.583	0.421	1350	140	1340	138
4	D	白色不透明	0.169	2.785	2.772	0.468	550	56	540	55
5	E	灰色不透明	2.190	2.628	2.619	3.845	450	48	300	29
6	F	白色不透明	4.296	2.201	2.011	8.641	350	35	120	5

但し、 $\text{mcd}/\text{m}^2$ ：ミリカンデラ/ $\text{m}^2$

【0034】なお、かかる表2中、吸水率(%)、見掛比重( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、嵩比重( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、見掛気孔率(%)で示される物性については、JIS-A1110に準拠して測定した。また、リン光輝度については、試料(無機質人工セラミックス)の水平面に対して鉛直方向に設置された測定用光源から光線を4分間照射した※50

※後、照射終了直後のリン光輝度及び照射終了から2分後のリン光輝度を、試料の上方45°方向の所定位置に配置された受光器によって測定した(図1参照)。なお、照射条件としては、使用光源：ハロゲンランプ、照度：1000ルクス、照射時間：4分間を採用した。また、ウェザリング処理は、JIS-A1415に記載されて



いる「促進暴露試験法WV形」に準拠して行ない、処理時間は500時間とした。

【0035】この表2に示される結果から明らかなように、各無機質人工セラミックスの特性は、用いた母材の素材特性によって、大幅に変動するのである。なお、中でも、 $B_2O_3$  が20～30重量%程度、アルカリ金属酸化物が、総量で、10～20重量%程度とされたものは、融点が800℃前後となるところから、好ましいのである。

【0036】また、2価のアルカリ土類金属酸化物は、弱火性原料として好ましいものであるが、No. 3では、それに用いられた硼珪酸ガラス母材：CにおけるCaOの含有量が12.12重量%と、多過ぎるために、得られた無機質人工セラミックスのリン光輝度が約半分程度まで低下し、又、発光色が緑黄色から橙色に変色した。従って、硼珪酸ガラス母材中のアルカリ土類金属酸化物の総含有量は、10.0重量%以下とされることが好ましいのである。

【0037】さらに、硼珪酸ガラス母材：Dのように、チタニア( $TiO_2$ )、ジルコニア( $ZrO_2$ )、酸化錫( $SnO_2$ )等の乳白材料が大量に入った硼珪酸ガラス母材は、白色不透明化して、その結果、本発明例4の無機質人工セラミックスの如く、その発光性能(リン光輝度)を極端に低下させるのである。従って、硼珪酸ガラス母材中のチタニア、ジルコニア、酸化錫等の乳白材料の含有量は10重量%以下、好ましくは5重量%以下とされることが望ましいのである。

【0038】更にまた、耐火性原料としては、ケイ酸( $SiO_2$ )やアルミナ( $Al_2O_3$ )を主体とすることが出来るが、アルミナの含有量が多過ぎると、耐火度が上昇し過ぎて、十分な焼結が得られず、白化不透明化が進行する。従って、このような硼珪酸ガラス母材を用いて得られるNo. 5やNo. 6の無機質人工セラミックスにあっては、その発光特性が低下すると共に、機械\*

\*的物性、耐久性も低下し、ウェザリング処理後のリン光輝度は、ウェザリング処理前に比べて、低下することとなるのである。

【0039】また、アルミナの含有量が22.88重量%と、極端に多い硼珪酸ガラス母材：Fにあっては、弱火性原料としての酸化ナトリウム( $Na_2O$ )及びリン酸( $P_2O_5$ )が極端に多くても十分な焼結が得られず、不透明白化しているものであり、その結果、それを用いて得られるNo. 6の無機質人工セラミックスにあっては、発光特性(リン光輝度)が極端に低下すると共に、ウェザリング試験後の発光特性の低下も著しいのである。

【0040】また、Fe、Cr、Ni、Co、Cu等の遷移金属の酸化物は、蛍光体の発光輝度を低下させたり、発光の変色を惹起せしめたりする等、発光特性を損なうものであるところから、その含有量を低く抑えることが望ましく、本実施例では、0.01重量%～0.04重量%の $Fe_2O_3$ を含有する硼珪酸ガラス母材を使用した。これら遷移金属の酸化物の総含有量が、1.0重量%を越えると急激に発光輝度が低下し始め、1.5重量%に至ると発光輝度は、純度の高いものの50%以下に低下するところから、遷移金属酸化物の総含有量は、1.0重量%以下とすることが望ましいのである。

#### 【0041】実施例 2

前記実施例1と同様にして、アルミン酸ストロンチウムに対して、賦活剤としてのユウロピウムを添加してなる蓄光性蛍光体の30重量%と、前記実施例1で製造した硼珪酸ガラス母材：Aの70重量%とを、粉末状態で混合した後に、下記表3に示される焼成温度条件にて焼成して、各種無機質人工セラミックスを得た。そして、それらの各特性について、実施例1と同様にして調べ、その結果を、下記表3に併せ示した。

#### 【0042】

#### 【表3】

表 3

焼 成 条 件		800℃×30分	820℃×30分	850℃×30分
物 性	吸水率(%)	5.012	0.358	0.350
	見掛比重( $g/cm^3$ )	2.216	2.516	2.518
	嵩比重( $g/cm^3$ )	2.181	2.493	2.495
	見掛気孔率(%)	14.605	0.893	0.890
照射終了直後のリン光輝度( $mcd/m^2$ )		2040	2893	2602
照射終了2分後のリン光輝度( $mcd/m^2$ )		202	267	253

但し、 $mcd/m^2$ ：ミリカンデラ/ $m^2$

【0043】そして、この表3に示された結果から明らかなように、硼珪酸ガラス母材：Aを用いて、無機質人工セラミックスを製造する場合には、焼成温度：800℃の条件では、リン光輝度が他の焼成温度条件のものと※50

※比較して低下した。この理由として、焼成温度がやや低いために、分散、含有せしめられている蓄光性蛍光体の表面に十分な保護層が形成され得ない為ではないかと考えられる。

【0044】また、820℃以上の温度条件下で焼成して得られた無機質人工セラミックスでは、十分に焼結されており、機械的物性、耐磨耗性、耐久性を向上させることが出来、リン光輝度も大きかった。又、得られた無機質人工セラミックスに含有される蓄光性蛍光体の耐酸化性等も良好であった。

【0045】但し、850℃の温度条件下において焼成して得られた無機質人工セラミックス（本発明例6）では、確かに、その緻密性は向上するものの、焼成温度条件がやや高過ぎて、焼成過程における蓄光性蛍光体の酸化分解が進行して、発光輝度がやや低下していることが認められる。従って、無機質人工セラミックスを得る際の焼成温度条件としては、蛍光体の酸化分解により発光輝度が低下しないように、焼成時の雰囲気を管理するこ\*

表 4

蛍光体含有量（蛍光体／無機質人工骨材）		20重量%	30重量%	55重量%
物 性	吸水率（％）	0.195	0.358	2.103
	見掛け比重（ $g/cm^3$ ）	2.464	2.516	2.616
	嵩比重（ $g/cm^3$ ）	2.453	2.493	2.581
	見掛け気孔率（％）	0.417	0.893	4.306
照射終了直後のリン光輝度（ $mcd/m^2$ ）		2640	2893	2402
照射終了2分後のリン光輝度（ $mcd/m^2$ ）		262	267	235

但し、 $mcd/m^2$ ：ミリカンデラ/ $m^2$

【0048】この表4に示された結果から明らかなように、蛍光体の含有量が増加するに従って、セラミックスのリン光輝度は増加するものの、かかる蛍光体の含有量が50重量%を越えると、逆に、リン光輝度は低下することが認められる。この理由としては、蛍光体の含有量が多くなるに従って、蛍光体に対する硼珪酸ガラス母材の相対量が減少して、硼珪酸ガラス母材によって蛍光体を被覆することが困難となり、それによって、焼成過程において蛍光体が酸化分解するからであると考えられる。

#### 【0049】実施例 4

先ず、前記実施例1と同様にして、アルミン酸ストロンチウムと賦活剤としてのユウロピウムとからなる蓄光性※

表 5

	造粒品	粉 碎 品				
	6号粒	6号粒	A <sub>1</sub> 粒	A粒	1.5mm アンダー	0.5mm アンダー
粒径範囲（mm）	1.3～5	1.3～5	3.3～2	2～1	1.5以下	0.5以下
照射終了直後のリン光輝度（ $mcd/m^2$ ）	2893	2765	2665	2480	498	165
照射終了2分後のリン光輝度（ $mcd/m^2$ ）	267	255	260	230	45	13

但し、 $mcd/m^2$ ：ミリカンデラ/ $m^2$

\*とが望ましいのである。

#### 【0046】実施例 3

前記実施例1と同様にして、前記実施例1で製造した硼珪酸ガラス母材：Aに対して、アルミン酸ストロンチウムと賦活剤としてのユウロピウムとからなる蓄光性蛍光体を、下記表4に示される含有量となるように混合せしめ、そしてその得られた混合物を、820℃の温度条件下において、30分間焼成することにより、目的とする無機質人工セラミックスを得た。そして、得られた無機質人工セラミックスの特性について、実施例1と同様にして調べ、その結果を、下記表4に併せ示した。

#### 【0047】

#### 【表4】

※蛍光体の30重量%と、前記実施例1で製造した硼珪酸ガラス母材：Aの70重量%とを混合して得られた混合物を、賦形、造粒した後、焼成して、6号粒の無機質人工セラミックスの造粒品を作製した。一方、前記蓄光性蛍光体と硼珪酸ガラス母材との混合物を熔融させた後、冷却せしめ、そして得られた塊状物を粉砕することによって、各粒度の無機質人工セラミックスの粉砕品を作製した。そして、これら得られた造粒品或いは粉砕品について、リン光輝度を測定して、その結果を、下記表5に示した。また、それらの粒径範囲も、下記表5に、併せ示した。

#### 【0050】

#### 【表5】



15

【0051】この表5に示されるように、粉碎品は、造粒品と比べて、リン光輝度がやや劣る傾向となった。しかも、粉碎品は、その粒度が細くなるに従って、リン光輝度が低下する傾向を示した。より詳細には、1.5mmアンダーや0.5mmアンダーの粉碎品、特に0.5mmアンダーの粉碎品では、著しく、リン光輝度が低下しており、具体的には1.5mmアンダーの微粉では、リン光輝度が約1/5程度に低下し、また0.5mmアンダーの微粉では、約1/15程度迄低下することが明らかとなったのである。

#### 【0052】実施例 5

本実施例では、本発明に従う無機質人工セラミックスを用いて、ニート工法に従って、実際に、道路交差点の停止ラインを形成した例を示す。

【0053】先ず、蓄光性蛍光体として、長期残光特性を有するアルミン酸ストロンチウム( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )に対して、賦活剤としてのユウロピウム( $\text{Eu}$ )を混合してなる蛍光体であって、発光特性が損なわれないような適正な粒径としたものを準備した。そして、前記実施例1で製造した珪酸ガラス母材：Aの70重量%に対して、該蓄光性蛍光体の30重量%を混合したものを、850℃の温度条件下で、30分間焼成した後、炉内で放冷して、目的とする無機質人工セラミックスを作製した。

【0054】次に、上記で得られた無機質人工セラミックスを、粉碎、篩別することにより、粒度が3.3～2.0mmのA<sub>1</sub>粒を作製した。この得られたセラミックスのA<sub>1</sub>粒を用いて、ニート工法に従って停止ラインを形成した。なお、バインダ樹脂としては、メチルメタクリレート(MMA)系樹脂を用い、使用量は1m<sup>2</sup>当たり1.5kgとした。また、無機質人工セラミックスの使用量は、1m<sup>2</sup>当たり6kgとなるようにした。

【0055】そして、上記で形成された停止ラインの蛍光発光性及びリン光発光性についてそれぞれ評価した。なお、蛍光発光性は、夜間、停止ラインから10m離れた場所から自動車のヘッドライトを照射して、その発光性を肉眼で判定し、またリン光発光性は、夜間、停止ラインから10m離れた場所から自動車のヘッドライトを4分間照射した後に消灯し、そしてその消灯2分後に、肉眼で判定した。

【0056】その結果、本発明に従う無機質人工セラミックスを用いて形成された停止ラインは、良好な蛍光発光性を発揮すると共に、優れたリン光発光性をも発揮したのであり、本発明に従う無機質人工セラミックスを用いて形成された停止ラインは、照射時においても、消灯時においても、良好な発光特性を発揮し得て、停止ラインの視認性が著しく向上せしめられていることが理解されるのである。

【0057】なお、使用されるセラミックスとしては、本実施例の如く、本発明に従う無機質人工セラミックス

16

単味のものだけではなく、従来から公知の蛍光性無機質人工セラミックスや各種の天然セラミックス、人工セラミックス等と種々の混合率において混合されたものが用いられ得ることは、言うまでもないところである。

#### 【0058】実施例 6

本実施例では、ガラス板状の無機質人工セラミックスの発光特性について調べることにする。なお、蛍光体としては、前記実施例1に示された蓄光性蛍光体：アルミン酸ストロンチウムに賦活剤としてのユウロピウムを添加したものをを用い、珪酸ガラス母材としては、前記表1に示された珪酸ガラス母材：Aを用いた。

【0059】一般に、蓄光性蛍光体の構成成分であるアルミン酸ストロンチウムは、耐火性が高いところから、この蓄光性蛍光体の含有量が25重量%程度以上となると、得られる無機質人工セラミックスは焼結体のような構造となる。従って、本実施例のように、無機質人工セラミックスを透明性のあるガラス様体として得るためには、蓄光性蛍光体の含有量は20重量%以下とされることが望ましい。

【0060】そこで、本実施例では、先ず、蓄光性蛍光体の15重量%と珪酸ガラス母材の85重量%とを混合して、るつぼ内において850℃の温度に昇温して溶融せしめた後、30分間放置した。そして、この得られた溶融物を、金属板上に流出させた後、ローラにて平坦化して、3mm厚さの半透明のガラス板状の蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスを得た。

【0061】上記で得られた無機質人工セラミックス(試料)に対して、ハロゲンランプから光を照射して、リン光輝度を測定した。なお、リン光輝度については、試料の水平面に対して鉛直方向に設置された測定用光源(ハロゲンランプ、照度：1000ルクス)から光線を4分間照射した後、照射終了直後のリン光輝度及び照射終了から2分後のリン光輝度を、試料の上方45°方向の所定位置に配置された受光器1及び試料を挟んで測定用光源とは反対側の所定位置に配置された受光器2によって測定した(図2参照)。そして、その結果を、下記表6に示した。

#### 【0062】

表 6

	受光器1	受光器2
照射終了直後のリン光輝度 ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )	2150	1920
照射終了2分後のリン光輝度 ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )	220	200

但し、 $\text{mcd}/\text{m}^2$ ：ミリカンデラ/ $\text{m}^2$

【0063】かかる表6に示される結果から明らかなよ

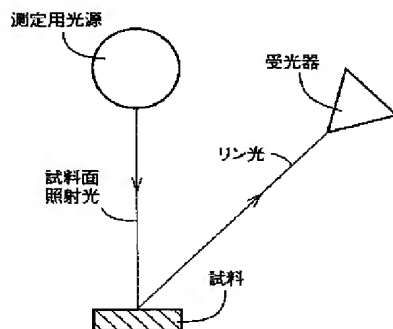
17

うに、受光器1よりも劣るものの、受光器2においても高いリン光輝度が測定されたのである。この理由としては、本実施例で得られたガラス板状の無機質人工セラミックスが半透明であり、優れた透光性を有するものであるところから、高々4分間程度の短い照射にも拘らず、測定光源からの光が、受光面だけではなく、その裏面にも有利に到達し得た為であることが考えられる。従って、本実施例で得られたガラス板状の無機質人工セラミックスは、内部に光源がある行灯型のガラス板としても有利に使用され得るものであることが理解されるのである。

## 【0064】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスによれば、蛍光やリン光による発光輝度が高く、しかも機械的強度、耐磨耗性、或いは耐候性等が極めて良好であって、優れた耐久性を有するところから、蛍光特性の劣化が効果的に抑制され得るものであり、各種の用途

【図1】



18

に幅広く、有利に用いられ得るのである。

【0065】しかも、このような本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスにあつては、アルカリ土類金属酸化物の総含有量及び遷移金属酸化物の総含有量が所定の量以下とされることにより、より一層、優れた発光特性が有利に発揮され得ることとなるのである。

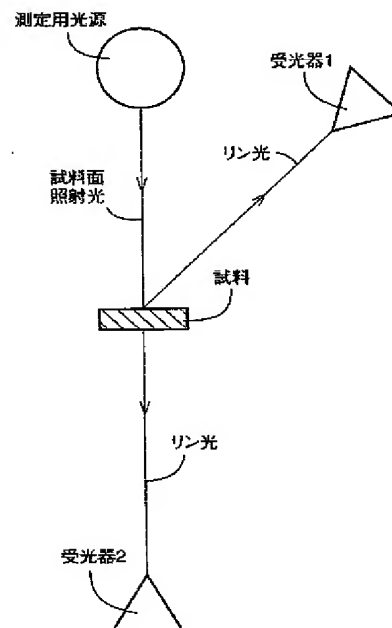
【0066】また、本発明に従う蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスの製造法によれば、焼成時における蓄光性蛍光体の分解を効果的に低減し得、以て前記の如き発光特性及び耐久性優れた蓄光性蛍光特性を有する無機質人工セラミックスを有利に製造することが出来るのである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う無機質人工セラミックスのリン光輝度を測定する装置の概略説明図である。

【図2】本発明に従う無機質人工セラミックスのリン光輝度を測定する別の装置の概略説明図である。

【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C09K 11/64

識別記号

CPM

FI

C04B 35/00

H

(72)発明者 成瀬 剛

愛知県瀬戸市塩草町11番地の4 内外セラミックス株式会社内